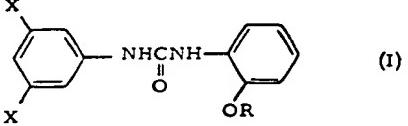


JA 0098152
JUL 1980

BEST AVAILABLE COPY

<p>63225 C/36 C03 HOKK 16.01.79 HOKKO CHEM IND KK *J5 5098-152 16.01.79-JA-002267 (25.07.80) A01n-47/30 C07c-127/19 Fungicidal phenylurea derivs. - useful in control of rice blast, helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber</p>	<p>C(10-A13D, 12-A2). 2 47</p>
<p>Phenylurea derivatives of formula (I) are new:</p> <p style="text-align: center;">  (I) </p> <p>(where X is halogen; R is H, lower alkyl, lower alkanoyl or lower alkylcarbamoyl).</p> <p><u>USE/ADVANTAGES</u> (I) have fungicidal effect, and are particularly effective in the control of blast of rice, helminthosporium leaf spot of rice and downy mildew of cucumber.</p> <p><u>PREPARATION</u></p>	<p> The prod. can be alkylated or acylated. <u>EXAMPLE</u> 18.8 g of 2-aminophenol, 100 mg NEt₃, and 100 ml of acetone are placed in a flask, and a soln. of 11.0 g of 3,4-dichlorophenylisocyanate in 30 ml of acetone is dropwise added. The soln. is stirred for 2 hours. Removal of acetone gives 29.5 g of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-hydroxyphenyl)-urea, m. pt. 185.0-185.5°C. 29.7 g of this cpd., 12.6 g of Me₂SO₄, 13.8 g K₂CO₃, and 150 ml of acetone are placed in a flask, and the mixt. is refluxed for 4 hours. Work-up gives 30.5 of 3-(3,5-dichlorophenyl)-1-(2-methoxyphenyl)-urea, m. pt. 184.0-185.0°C. 60 parts of (I), 23 parts MEK and 17 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether are mixed to give an emulsion containing 60% active component.(4ppW108). J55098152 63225C </p>

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭55-98152

Int. Cl.³
C 07 C 127-19
A 01 N 47-30

識別記号 行内整理番号
6794-4H
7142-4H

③ 公開 昭和55年(1980)7月25日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

④ フェニル尿素誘導体

茅ヶ崎市提348番地B-22-19

⑦ 発明者 和田拓雄

秦野市下大槻410番地下大槻団
地1-10-304

⑧ 出願人 北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町4丁
目2番地

⑤ 特 願 昭54-2267

⑥ 出 願 昭54(1979)1月16日

⑦ 発明者 高橋健爾

伊勢原市下落合499-23

⑧ 発明者 大山廣志

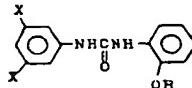
明細書

1 発明の名称

フェニル尿素誘導体

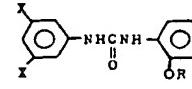
2 特許請求の範囲

1) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、
低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または
低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わさ
れるフェニル尿素誘導体およびこれらの誘導体を
有効成分として含有することを特徴とする農園芸
用殺菌剤に関するものである。

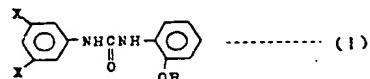
2) 一般式



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、
低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または
低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わさ
れるフェニル尿素誘導体を有効成分として
含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤

3 発明の詳細な説明

本発明は新規で有用なフェニル尿素誘導体に関
するものであり詳しくは一般式(1)



(但しXはハロゲン原子を示しRは水素原子、
低級アルキル基、低級アルキルカルボニル基または
低級アルキルカルバモイル基を示す)で表わさ
れるフェニル尿素誘導体およびこれらの誘導体を
有効成分として含有することを特徴とする農園芸
用殺菌剤に関するものである。

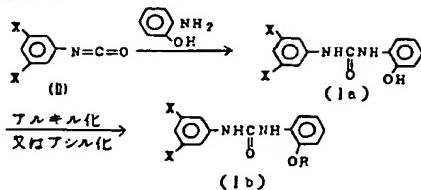
本発明者等は農園芸用作物の病害防除に有用な
薬剤を開発するべく多種の化合物を探査した。そ
の結果前記一般式(1)で表わされるフェニル尿素
誘導体が極めて高い防除活性を示し農園芸用殺菌
剤として特に稻のいもち病、ごま葉枯病、キュウ
リのベと病害に優れた防除効果を有する優れた薬
剤であることを見い出した。

前記一般式(1)の化合物は次の反応経路により

BEST AVAILABLE COPY

製造することができる。

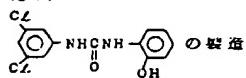
反応経路



(上記式中 X、X' は一般式(I)と同じ意味を有する)

次に本発明化合物を製造する方法を例示する。

実施例 1

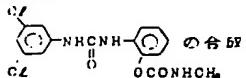


300mL フラスコに 2-アミノフェノール 18.8g、トリエチルアミン 100mL、アセトン 100mL を入れ水冷下搅拌しながら 3,4-ジクロルフェニルイソシアネート 110g をアセトン 30mL に溶解し滴下した。滴下後 2 時間搅拌を続けた。反応終了後、アセトンを減圧にて留去すると過記化合物が 29.5g 淡茶色結晶として得られた。ジオキサン-アセ

- 3 -

ル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロロホルム 150mL を入れ、アセチルクロライド 8.8g をクロロホルム 30mL に溶解し搅拌しながら水水冷下滴下した。滴下後 1 時間搅拌を続けた。反応終了後水を加え石油脳を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。アセトン-シクロヘキサン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 182.0~184.0°C を示した。

実施例 4

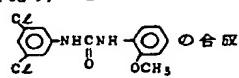


300mL フラスコに 3- (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g、テトラヒドロフラン 150mL、メチルイソシアネート 6.3g、トリエチルアミン 100mL を入れ室温で 2 時間搅拌した。減圧にて中性を留出する過記化合物が 35.3g 淡茶色結晶として得られた。

特開 昭55-98152(2)

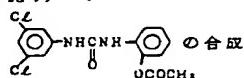
トン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 185.0~185.5°C を示した。

実施例 2



300mL フラスコに 3- (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とジメチル醸酸 12.6g と無水硫酸カリウム 13.8g とアセトン 150mL を入れ 4 時間搅拌した。反応終了後、水とベンゼンを加え有機層を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 30.5g 淡茶色結晶として得られた。アセトンにて再結晶すると白色結晶となり融点 184.0~185.0°C を示した。

実施例 3



300mL フラスコに 3- (3,5-ジクロルフェニル) - 1 - (2-ヒドロキシフェニル) - ウレア 29.7g とトリエチルアミン 10.1g とクロロホルム 150mL を入れ、アセチルクロライド 8.8g をクロロホルム 30mL に溶解し搅拌しながら水水冷下滴下した。滴下後 1 時間搅拌を続けた。反応終了後水を加え石油脳を分取した。有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧にて溶媒を留去すると過記化合物が 32.6g 淡茶色結晶として得られた。

- 4 -

アセトン-テトラヒドロフラン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり融点 180.0~182.0°C を示した。

前記一般式(I)の代表化合物を例示すると第 1 段のとおりであるが本願発明はこれらに限定されるものではない。

第 1 表

化合物 番号	化学構造式	物理値 融点(°C)
1		185.0~185.5
2		184.0~185.0
3		182.0~184.0
4		180.0~182.0

- 5 -

-490-

- 6 -

BEST AVAILABLE COPY

化合物番号は以下の実施例および試験例において名前される。

本発明化合物を農芸用殺菌剤として使用する場合は粉剤（カレ型あるいはフローダスト型粉剤を含む）、水和剤、乳剤、粒剤、微粒剤およびその他一般に行なわれる形態の薬剤として使用することが可能である。本発明に使用される組合、または組合のいずれでもよく、また特定の組合に限定されるものではない。固体組合としては例えば植物の粘土類、カオリン、クレー、けいそう土、タルク、シリカ類等が挙げられ、液体組合としては本発明に係る有効成分化合物に対して希釈となるものおよび非活性であつても補助剤により有効成分化合物を分散または溶解しうるものならば使用し得る。例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、ケロシン、アルコール類、ケトン類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド類が挙げられる。これに适当な界面活性剤、その他の補助剤例えば潤滑剤、防腐剤等を混合し、水溶液あるいは乳剤として使用できる。また本発明化合物は省力

- 7 -

70%を含有する水和剤を得る。

実施例8 (粒剤)

化合物番号4の化合物5部、ラウリルスルフエート1.5部、リグニンスルホン酸カルシウム1.5部、ペントナイト2.5部および白土6.7部にクレー1.5部を加えて混練して混練した後造粒し流動乾燥機で乾燥すると5%粒剤を得る。

次に本発明に係る農芸用殺菌剤の防除効果を試験例により具体的に説明する。

試験例1 水稻のいもち病防除効果試験(予防)

温室内で直径9cmの黒焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第3葉期苗に実施例3に準じて調製した乳剤の所定濃度液をペルジヤーダスターを用いて均一に散布した。散布1日後にいもち病菌胞子懸滴液を噴霧接種した。接種後一夜温室内条件(温度9.5~10.0℃、湿度24~25℃)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し防除効力を下記式により算出した。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

- 9 -

特開 昭55-98152(3)

化および防除効果を確実にするためにその他の殺虫剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤等と混合して使用することができる。

次に本発明化合物を使用する若干の実施例を示すが、主な化合物および添加物は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例5 (粉剤)

化合物番号1の化合物2部およびクレー9.8部を均一に混合粉碎すれば有効成分2%を含有する粉剤を得る。

実施例6 (乳剤)

化合物番号2の化合物6.0部、メチルエチルケトン2.3部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.7部を混合して溶解すれば有効成分6.0%を含有する乳剤を得る。

実施例7 (水和剤)

化合物番号3の化合物7.0部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部および白土2.3部を均一に混合して均一組成の微粉末状の有効成分

- 8 -

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例2 水稻こまねがれ病防除効果試験

温室内で直径9cmの黒焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第4葉期苗に実施例2に準じて調製した水和剤を水で希釈し所定の濃度にした液液を散布し、散布1日後に稻こまねがれ病菌の分生胞子懸滴液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、下記式により防除率を算出した。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{\text{無散布区の病斑数} - \text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \times 100$$

次にその試験結果を示せば第2表のとおりである。

試験例3 トマトの斑病防除効果試験

温室内において直径9cmの黒焼鉢で土耕栽培したトマト幼苗(品種:世界一、第二本葉期苗)に実施例4に準じて調製した水和剤を水で希釈して所定濃度にした液液を加圧噴霧器により散布した。散布1日後に馬鈴薯塊茎上に形成させたトマト斑

- 10 -

BEST AVAILABLE COPY

特開 昭55-98152(4)

表 2 表

試験例 番号	供試化合物 番号	散布濃度 (ppm)	防除効 (%)	系 列
1	1	200	100	たし
2	2	*	70	*
3	3	*	80	*
4	4	*	70	*
*	IBP	*	85	*
2	1	500	89	*
*	3	*	87	*
*	トリアジン	*	90	*
3	1	*	90	*
*	TPN	*	85	*
4	1	*	100	*
*	2	*	100	*
*	TPN	*	98	*

病斑の逃走子のうを水で稀釈して懸滴させ、トマト苗に点滴接種した。発菌後20℃の温室（湿度95～98%）に保ち、3日後に調査して次式により防除効を算出した。

$$\text{防除効}(\%) = \left(1 - \frac{\text{発病葉数}}{\text{発種葉数}} \right) \times 100$$

その結果は第2表のとおりである。

試験例4 キュウリベと病防除効果試験

温室内で直径9cmの米状鉢で土耕栽培したキュウリ（品種：相模半白の第2本葉期苗）に実施例4に準じて調製した水和剤を水で稀釈して所定の濃度にした溶液を加圧噴霧により散布し散布1日後にベと病斑分生胞子のう懸滴液を噴霧接種した。接種7日後に第1葉の病斑面積歩合(%)を調査し、無散布区との対比で防除効(%)を算出した。試験は1区3連割で行ない平均防除効を試験例1のようにして算出した。その結果は第2表のとおりである。

- 11 -

トリルを含有する市販の殺菌剤である。

試験例5 各種植物病原菌に対する抗菌性試験

薬剤をアセトンに溶解し、その1mlと60℃前後に冷した培地（米状鉢：PSA 培地 pH 5.8；細菌：農耕培地 pH 7.0）20mlを直径9cmのシヤーレ内で混和し、所定濃度の薬剤含有寒天平板を調整する。一夜上槽をはずしてアセトンをとはしたのち、子の斜面培地で培養（米状鉢 24℃、細菌 28℃ 2日間）した供試菌の孢子懸滴液を白金耳で薬剤含有培地上に面接する。米状鉢は24℃、細菌は28℃で48時間培養後に各菌の生育情況を次記基準で調査した。その結果は第3表のとおりである。

調査基準（菌の生育基準）

-： 菌の生育が全く認められないもの

+： 培養抹部に数個のコロニー形成が認められるにすぎず。しかもその生育は著しく抑制されているもの

++： 培養抹部に多くのコロニー形成が認められるが抹部全面を被うにいたらすその生育に

なお試験中 IBP は 0.0 - ジイソプロピル 6 - ベンジルホスホロチオレートをトリアジンは 2,4 - ジクロロ - 6 - (0 - クロロアニリノ) - 1,3,5 - トリアジンを、 TPN はテトラクロロイソフタリニ

- 12 -

著しく抑制されているもの

-： 菌液塗抹部はほぼ全面に菌の生育が認められる

がその生育程度は劣るもの

±： 菌液塗抹部全面に菌の生育が認められしかも正常な生育をしているもの

++： 菌の生育は旺盛であり菌液塗抹部からはみだし未塗抹部に进展しているもの

表 3 表

供試化 合物番 号	薬剤 濃度 (ppm)	米状菌										細菌			
		キ ュ ウ リ つ る わ れ 病 菌	ト ト け か ひ 病 菌	イ ネ か え 病 菌	バ ば か か 病 菌	ブ ド お そ く さ れ 病 菌	ナ シ 黒 斑 病 菌	イ ネ い も ち 病 菌	イ ネ ど ま ね が れ 病 菌	ヤ サ イ 軟 腐 病 菌	キ ュ ウ リ 斑 点 病 菌	イ ネ 白 菜 枯 病 菌			
1	50	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
薬剤無 添加	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

特許出願人 北興化学工業株式会社

- 13 -

- 492 -

- 14 -